

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

14.04.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 5月14日

REC'D 05 JUN 2000

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第134924号

WIPO

PCT

出 願 人
Applicant (s):

鐘淵化学工業株式会社

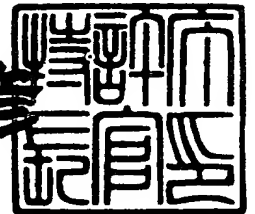
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3037060

【書類名】 特許願
【整理番号】 JP-11406
【提出日】 平成11年 5月14日
【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿
【国際特許分類】 C08L 33/08
C08L 33/10

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市中筋 2 丁目 1 0 - 9

【氏名】 砂川 武宣

【発明者】

【住所又は居所】 アメリカ合衆国、テキサス州、ヒューストン、スイート
2 0 0、ノースポイントドライブ 2

【氏名】 西村 理一

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県明石市東野町 1 9 8 2 - 2 - 5 1 2

【氏名】 森 稔幸

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市灘区高德町 1 - 2 - 1 3 - 2 0 2

【氏名】 高木 彰

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9724183

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂用加工性改良剤およびそれを含む熱可塑性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルキル基の炭素数が 4 ～ 2 0 個であるアルキルエステル基を有するメルカプタンを連鎖移動剤として用い、アルキル（メタ）アクリレート、またはアルキル（メタ）アクリレートとこれと共重合可能なほかのビニルモノマーを重合することにより得られる重量平均分子量 1 万 ～ 3 0 万の熱可塑性樹脂用加工性改良剤。

【請求項 2】 アルキル（メタ）アクリレートとしてエステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレート 0. 1 ～ 1 0 重量%と、ほかのアルキルアクリレート 1 0 ～ 9 9. 9 重量%、さらに、これらと共重合可能なほかのビニルモノマー 0 ～ 8 9. 9 重量%を重合して得られる請求項 1 記載の熱可塑性樹脂用加工性改良剤。

【請求項 3】 重合開始剤としてのターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物の添加量が、全モノマー 1 0 0 重量部に対して 0. 1 ～ 5 重量部である請求項 1 または 2 記載の熱可塑性樹脂用加工性改良剤。

【請求項 4】 熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部と、請求項 3 記載の熱可塑性樹脂用加工性改良剤 0. 1 ～ 2 0 重量部からなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】 熱可塑性樹脂が塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、または A B S 樹脂である請求項 4 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】 エステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレートがエポキシ基含有（メタ）アクリレートである請求項 2 または 3 記載の熱可塑性樹脂用加工性改良剤。

【請求項 7】 エステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレートがヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートである請求項 2 または 3 記載の熱可塑性樹脂用加工性改良剤。

【請求項 8】 エステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレー

トが、アルコキシ基含有（メタ）アクリレートである請求項 2 または 3 記載の熱可塑性樹脂用加工性改良剤。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カレンダー成形、ブロー成形、押出成形、インジェクション成形などにおける熱可塑性樹脂用加工性改良剤およびそれを含む加工性の良好な、とくに高温金属面との剥離性が良好な熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

詳しくは、アルキル基の炭素数が 4 ～ 2 0 個であるアルキルエステル基を有するメルカプタンを連鎖移動剤として用い、アルキル（メタ）アクリレート、またはアルキル（メタ）アクリレートとこれと共重合可能なほかのビニルモノマーを重合することにより得られる重量平均分子量 1 万 ～ 3 0 万の熱可塑性樹脂用加工性改良剤（以下、「加工性改良剤」という）と熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

熱可塑性樹脂、とくに塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、ABS樹脂などは、物理的性質、経済性および利用性に優れたポリマーであり、種々の分野で広く利用されている。しかし、溶融粘度が高く、流動性が低く、かつ熱分解しやすいため成形加工領域が狭いばかりでなく、高温加工において装置の金属表面に固着する傾向を生じるという種々の加工上の問題がある。

【0 0 0 3】

これまでに、前記加工上の問題を克服しようとするための多くの技術が知られている。

【0 0 0 4】

塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、ABS樹脂などの有用性は、加工に先立って滑剤、安定剤、着色剤、充填剤、顔料、架橋剤、粘着剤、可塑剤、加工

性改良剤、衝撃変性剤および熱変形温度改良剤のような変性剤を物理的に混合することにより向上させることができる。

【0 0 0 5】

また、塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、ABS樹脂などの成形加工性の向上を目的として、従来からこれらの樹脂と相溶性を有する共重合体のいくつか加工性改良剤として検討されてきた。

【0 0 0 6】

たとえば、塩化ビニル系樹脂にメチルメタクリレートとスチレンの共重合体を加える方法（特公昭 3 2 - 4 1 4 0 号公報）、スチレンとアクリロニトリル共重合体を加える方法（特公昭 2 9 - 5 2 4 6 号公報）、メチルメタクリレートを主成分とする共重合体を加える方法（特公昭 4 0 - 5 3 1 1 号公報）、スチレンとアルキルアクリレート共重合体を加える方法（特公昭 3 7 - 1 3 8 4 6 号公報）などがある。これらは何れも塩化ビニル系樹脂の溶融速度を速め、高温での引張伸度が増大するなどの 2 次加工性が改良されるが、成形機金属面への粘着性を低下させる効果は全く認められていない。そのあと、この成形機金属面への粘着性を低下させることを目的として、塩化ビニル系樹脂にスチレンとアルキル（メタ）アクリレートおよびエステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレートの共重合体を加える方法（特公昭 5 8 - 5 6 5 3 6 号公報）が検討され改良効果が認められているが、必ずしも市場の要求を十分に満たすものではない。

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、金属面からの剥離性など、滑性の長期持続性を改良できる熱可塑性樹脂用加工性改良剤およびそれを含む熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】

そこで、前記のような実状に基づき、特定組成および特定量のモノマーを特定の連鎖移動剤を用いて重合させたものを加工性改良剤として用いることにより前

記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるいたった。

【 0 0 0 9 】

すなわち本発明は、

アルキル基の炭素数が 4 ～ 2 0 個であるアルキルエステル基を有するメルカプタンを連鎖移動剤として用い、アルキル（メタ）アクリレート、またはアルキル（メタ）アクリレートとこれと共重合可能なほかのビニルモノマーを重合することにより得られる重量平均分子量 1 万 ～ 3 0 万の熱可塑性樹脂用加工性改良剤（請求項 1）、

アルキル（メタ）アクリレートとして、エステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレート 0. 1 ～ 1 0 重量%とほかのアルキルアクリレート 1 0 ～ 9 9. 9 重量%、さらに、これらと共重合可能なほかのビニルモノマー 0 ～ 8 9. 9 重量%を重合して得られる請求項 1 記載の熱可塑性樹脂用加工性改良剤（請求項 2）、

重合開始剤としてのターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物の添加量が、全モノマー 1 0 0 重量部に対して 0. 1 ～ 5 重量部である請求項 1 または 2 記載の熱可塑性樹脂用加工性改良剤（請求項 3）、

熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部と、請求項 3 記載の熱可塑性樹脂用加工性改良剤 0. 1 ～ 2 0 重量部からなる熱可塑性樹脂組成物（請求項 4）、

熱可塑性樹脂が塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、または A B S 樹脂である請求項 4 記載の熱可塑性樹脂組成物（請求項 5）、

エステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレートがエポキシ基含有（メタ）アクリレートである請求項 2 または 3 記載の熱可塑性樹脂用加工性改良剤（請求項 6）、

エステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレートがヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートである請求項 2 または 3 記載の熱可塑性樹脂用加工性改良剤（請求項 7）、および

エステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレートがアルコキシ基含有（メタ）アクリレートである請求項 2 または 3 記載の熱可塑性樹脂用加工性改

良剤（請求項 8）

をその内容とする。

【0 0 1 0】

【発明の実施の形態】

本発明の特徴は、アルキル基の炭素数が 4 ～ 2 0 個であるアルキルエステル基を有するメルカプタンを連鎖移動剤として用い、アルキル（メタ）アクリレート、またはアルキル（メタ）アクリレートとこれと共重合可能なほかのビニルモノマーからなるモノマー混合物を重合することにより得られる重量平均分子量 1 万 ～ 3 0 万の共重合体を熱可塑性樹脂用加工性改良剤として用いることにあり、好ましくはエステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレート、ほかのアルキルアクリレート、これと共重合可能なほかのビニルモノマー、アルキル基の炭素数が 4 ～ 2 0 個であるアルキルエステル基を有するメルカプタンからなる混合物を、重合開始剤としてターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物を使用して重合させた共重合体を熱可塑性樹脂用加工性改良剤として用いることにある（ただし、前記重合開始剤はほかの一般的に用いられる重合開始剤であってもよい。）。

【0 0 1 1】

前記共重合体を加工性改良剤として用いることにより、好ましくは、熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対し 0. 1 ～ 2 0 重量部という少量の添加で、熱可塑性樹脂組成物が本来有するすぐれた物理的、化学的特性を損なうことなく、加工性を向上させることができ、とくに高温金属面への粘着防止効果を飛躍的に向上させるなど、前記加工性改良剤の添加によって期待される効果を顕著に発現させることができる。

【0 0 1 2】

本発明の加工性改良剤は、前記モノマー混合物を乳化重合して得られる共重合体からなり、熱可塑性樹脂の物理的、化学的特性を低下させることなく、すぐれた加工性、とくに高温金属面からの剥離性などの特性を与えるものである。

【0 0 1 3】

前記モノマー混合物として好ましくは、エステル結合のほかに酸素原子を有す

る（メタ）アクリレート 0.1～10 重量%、好ましくは 0.5～5 重量%と、さらに好ましくは 0.5～2 重量%と、ほかのアルキルアクリレート 10～99.9 重量%、好ましくは 10～59.5 重量%と、さらに好ましくは 10～39.5 重量%と、さらに、これらと共重合可能なほかのビニルモノマー 0～89.9 重量%、好ましくは 40～89.5 重量%、さらに好ましくは 60～89.5 重量%とからなる混合物である。

【0014】

エステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレートの具体例としては、たとえばグリシジルアクリレートなどのエポキシ基含有アクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有メタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシメタクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレートなどのアルコキシアクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレートなどのアルコキシメタクリレートなどがある。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。これらは 0.1～10 重量%含まれることが、高温金属面からの優れた剥離性を発現するための必須条件であり、この範囲未満またはこの範囲をこえる場合には、剥離効果はあまり期待できない。

【0015】

ほかのアルキルアクリレートの具体例としては、たとえば 2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレートなどのアルキル基の炭素数 3～8 のものがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。これらは 10～99.9 重量%含まれることが、高温金属面からの優れた剥離性を発現するための必須条件であり、この範囲未満またはこの範囲をこえる場合には、剥離効果はあまり期待できない。

【0016】

エステル結合のほかに酸素原子を有する少量の（メタ）アクリレートおよびほかのアルキルアクリレートに共重合可能なほかのビニルモノマーの具体例として

は、たとえばメチルメタクリレートやブチルメタクリレートなどのアルキルメタクリレート、スチレンや α -メチルスチレン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどがある。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらは0～89.9重量%含まれることが、高温金属面からの優れた剥離性を発現するための必須条件であり、この範囲未満またはこの範囲をこえる場合には、剥離効果はあまり期待できない。

【0017】

アルキル基の炭素数が4～20個であるアルキルエステル基を有するメルカプタンとしては、ターシャリーブチルチオグリコレート、2-エチルヘキシルチオグリコレート、2-エチルヘキシル- β -メルカプトプロピオネート、トリデシルメルカプトプロピオネートなどが例示される。これらは、単独あるいは2種以上同時に用いることができる。これらは、全モノマー100重量部に対して0.5～3重量部含まれることが、高温金属面からの優れた剥離効果を発現するために必要である。

【0018】

前記モノマー混合物の共重合体の重量平均分子量を、およそ1万～30万とすることが高温金属面からの剥離性を向上させる点で好ましい。

【0019】

ターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物としては、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、ターシャリーブチル- α -クミルパーオキシド、ターシャリーブチルイソプロピルカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシイソブチレート、ターシャリーブチルパーオキシオクトエート、ターシャリーブチルパーオキシラウレート、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ターシャリーブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエートが例示される。これらは、単独あるいは2種以上同時に用いることができる。これらは、全モノマー100重量部に対して0.1～5重量部含まれることが、高温金属面からの優れた剥離効果を発現するために好ましく、

より好ましくは 0.5 ～ 3 重量部用いられる。

【 0 0 2 0 】

本発明の加工性改良剤は、たとえば以下の方法で製造することができる。
まず、モノマー混合物を適当な媒体、乳化剤、前記連鎖移動剤および前記重合開始剤などの存在下で乳化重合させる。前記乳化重合で使用される媒体は、通常、水である。

【 0 0 2 1 】

本発明の加工性改良剤は 1 段重合体であってもよく、または 2 段および 3 段重合体などの多段重合体であってもよい。

【 0 0 2 2 】

前記乳化剤としては、公知のものが使用される。たとえば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、スルホコハク酸ジエステル塩などのアニオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤などがあげられる。

【 0 0 2 3 】

前記連鎖移動剤としては、前記のアルキル基の炭素数が 4 ～ 20 個であるアルキルエステル基を有するメルカプタンが用いられる。

【 0 0 2 4 】

前記重合開始剤としては、前記のターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物と還元剤の組合せによるレドックス型の重合開始剤として用いられるが、必要に応じて一般的な有機過酸化物を併用することができる。

【 0 0 2 5 】

前記重合反応時の温度や時間などにとくに限定はなく、通常温度、時間が採用でき、目的とする分子量、粒子径になるように適宜調整すればよい。

【 0 0 2 6 】

本発明の加工性改良剤は、通常の方法にしたがって熱可塑性樹脂に混合することにより、本発明の熱可塑性樹脂組成物が得られる。

【 0 0 2 7 】

前記熱可塑性樹脂と前記加工性改良剤との混合割合は幅広く採用できるが、好ましくは前記熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対して、前記加工性改良剤 0. 1 ~ 2 0 重量部、好ましくは 0. 5 ~ 3 重量部である。前記加工性改良剤の量が 0. 1 重量部未満では効果が充分発現できず、また 2 0 重量部を超える範囲では、透明性が低下し、フィッシュアイが多くなる傾向がある。

【 0 0 2 8 】

前記熱可塑性樹脂としては、通常の熱可塑性樹脂全てが含まれる。とくに塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、ABS樹脂などが高温金属面との剥離性を向上させる点において好ましく、中でも塩化ビニル系樹脂が最も好ましい。

【 0 0 2 9 】

前記塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル単位 8 0 ~ 1 0 0 重量%、塩化ビニルモノマーと共重合可能なその他のモノマー単位 0 ~ 2 0 重量%からなる重合体である。また、塩化ビニルモノマーと共重合可能なその他のモノマーとしては、たとえば酢酸ビニル、プロピレン、スチレン、アクリル酸エステルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせたものでもよい。

【 0 0 3 0 】

前記塩化ビニル系樹脂の平均重合度などにはとくに限定はなく、従来から使用されている塩化ビニル系樹脂であれば使用し得る。このような塩化ビニル系樹脂の具体例としては、たとえば、ポリ塩化ビニル、8 0 重量%以上の塩化ビニルモノマーとその他の共重合可能なモノマー（たとえば、酢酸ビニル、プロピレン、スチレン、アクリル酸エステルなど）との共重合体、後塩素化ポリ塩化ビニルなどがあげられ、少なくとも 8 0 重量%以上が塩化ビニルである単独重合体およびまたは共重合体、後塩素化ポリ塩化ビニルが含まれる。このように、各モノマーは、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。このようにして得られる本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、実用に際し必要に応じて安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤などを配合して使用してもよい。

【 0 0 3 1 】

前記ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレートなどがあげられる。
また、前記メタクリル樹脂としては、ポリメチルメタクリレートなどがあげられる。

【 0 0 3 2 】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、加工性に優れ、ブロー成形、インジェクション成形、カレンダー成形、押出成形などの方法で成形することができる。得られる成形体は透明性、光沢、表面の平滑性などの外観や、2次加工性に優れるという特性を有しており、熱可塑性樹脂の加工を要するすべての分野、たとえばフィルム、シート、異型成形体などに用いられる。

【 0 0 3 3 】

【実施例】

以下、実施例および比較例に基づき、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、部は、重量部を示す。

【 0 0 3 4 】

以下の実施例および比較例で用いた評価方法を以下にまとめて示す。

【 0 0 3 5 】

(重合転化率の測定)

次式により重合転化率を算出した。

$$\text{重合転化率 (\%)} = \text{重合生成量} / \text{モノマー仕込量} \times 100$$

【 0 0 3 6 】

(ロール剥離性)

ロール剥離性評価としては、ポリ塩化ビニル（カネビニール S 1 0 0 7、鐘淵化学工業（株）製）1 0 0 部、試料（加工性改良剤）1 部と、オクチルスズメルカプト系安定剤（TVS # 8 8 3 1、日東化成（株）製）2. 0 部および滑剤（カルコール 8 6 6 8、花王（株）製）1. 0 部、DOP 3. 0 部の混合物を 1 9 0 ℃ の 6 インチロールを用いて混練し、1 0 分後のロール表面からの剥離性を比較した。評価は 1 0 点法を採用し、以下に示すような基準に基づき、1 0 を剥離特性最高、1 を最低とした。

【 0 0 3 7 】

- 1 0 : ロール表面からシートが剥離可能である状態が持続する時間が 1 0 分以上である。
- 5 : ロール表面からシートが剥離可能である状態が持続する時間が 5 分以上 6 分未満である。
- 1 : ロール表面からシートが剥離可能である状態が持続する時間が 2 分未満である。

【 0 0 3 8 】

(透明性)

透明性の評価は、8 インチテストロールを用いて 1 7 0 ℃ で 5 分間の混練を行ったあと、1 8 0 ℃ で 1 5 分間加圧プレスし、厚さ 3 m m のプレス板の全光線透過率および曇価を積分球式光線透過率測定装置を用いて測定した (J I S - 6 7 1 4 に準ず) 。全光線透過率は数字が大きいほど透明性がよいことを示す。曇価は数字が小さいほど透明性がよいことを示す。

【 0 0 3 9 】

実施例 1

攪拌機および冷却器付きの 8 リットル反応容器に蒸留水 2 0 0 部、ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ 1 . 2 部、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム 0 . 0 1 部、硫酸第一鉄 7 水塩 0 . 0 0 5 部、ナトリウムホルムアルデヒドハイドロサルファイト 0 . 5 部を入れた。ついで容器内を窒素で置換したあと、攪拌しながら反応容器を 6 0 ℃ に昇温した。次にメチルメタクリレート (MMA) 3 0 重量 % 、スチレン (S t) 1 9 重量 % 、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド (T B H P) 0 . 2 部の混合物を 2 時間にわたって連続添加した。添加終了 1 時間後に、S t 3 5 重量 % 、ブチルアクリレート (B A) 1 5 重量 % 、グリシジルメタクリレート (G M A) 1 . 0 重量 % 、2 - エチルヘキシルチオグリコレート (2 E H T G) 1 . 0 部および T B H P 0 . 8 部の混合物を 3 時間にわたって連続添加し、添加終了後さらに 1 時間攪拌し、そののち冷却して、ラテックスを得た。重合転化率は 9 9 . 4 % であった。得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、9 0 ℃ まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を

用いて濾過し、得られた共重合体の脱水ケーキを水洗し、平行流乾燥機により 50℃で 15 時間乾燥させて白色粉末状の 2 段重合体試料 (1) を得た。得られた試料の重量平均分子量を GPC で測定したところ 7 万であった。得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0040】

なお、表中、BA はブチルアクリレート、EA はエチルアクリレート、2EHA は 2-エチルヘキシルアクリレート、St はスチレン、MMA はメチルメタクリレート、AN はアクリロニトリル、GMA はグリシジルメタクリレート、2EHTG は 2-エチルヘキシルチオグリコレート、TBHP はターシャリーブチルヒドロパーオキサイドを示す。

【0041】

実施例 2～7 および比較例 1～3

表 1 に示した組成にしたがって、実施例 1 と同様の方法により、試料 (2) ～(10) を得た。得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0042】

表 1 の結果により、試料 (1) および (4) ～(9) のようにモノマー混合物の組成が本発明の範囲内である場合には、良好なロール剥離性を有する組成物が得られることがわかる。一方、組成が本発明の範囲外である試料 (2)、(3) および (10) を用いた場合には、ロール剥離性が低下することがわかる。

【0043】

【表 1】

表 1

実施例 番号	試料	重合前混合物の組成（重量％）										連鎖移動剤 （部）	有機過酸化物 （部）	ロール 剥離性	重量平均 分子量		
		1 段目重合体					2 段目重合体										
		MMA		AN		St	BA	EA	2EHA	St	GMA					2EHTG	TBHP
実施例 1	(1)	30			19	15				35	1.0	1.0	1.0	10	7万		
比較例 1	(2)	30			20	15				35	0	1.0	1.0	4	8万		
" 2	(3)	26			18	13				31	12	1.0	1.0	4	7万		
実施例 2	(4)	6			4	80				6	1.0	1.0	1.0	9	8万		
" 3	(5)	30			19	11				39	1.0	1.0	1.0	9	7万		
" 4	(6)	30			19		15			35	1.0	1.0	1.0	9	7万		
" 5	(7)	30			19			15		35	1.0	1.0	1.0	9	7万		
" 6	(8)		30		19	15				35	1.0	1.0	1.0	9	8万		
" 7	(9)	49				50					1.0	1.0	1.0	8	7万		
比較例 3	(10)	30			19	9				41	1.0	1.0	1.0	3	7万		

【0044】

実施例 8

攪拌機および冷却器付きの反応容器に蒸留水 200 部、ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ 1.2 部、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム 0.01

部、硫酸第一鉄 7 水塩 0.005 部、ナトリウムホルムアルデヒドハイドロサルファイト 0.5 部を入れた。ついで容器内を窒素で置換したあと、攪拌しながら反応容器を 60℃ に昇温し、MMA 24 重量%、St 15 重量%、TBHP 0.2 部の混合物を 2 時間にわたって連続添加する。添加終了 1 時間後に、St 35 重量%、BA 15 重量%、GMA 1.0 重量%、2EHTG 1.0 部および TBHP 0.7 部の混合物を 3 時間にわたって連続添加し、添加終了 1 時間後に、MMA 10 重量%、TBHP 0.1 部の混合物を 30 分間にわたって連続添加し、添加終了後さらに 1 時間攪拌し、そののち冷却して、ラテックスを得た。

【0045】

重合転化率は 99.5% であった。得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、90℃ まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過し、得られた共重合体の脱水ケーキを水洗し、平行流乾燥機により 50℃ で 15 時間乾燥させて白色粉末状の 3 段重合体試料 (11) を得た。得られた試料の重量平均分子量を GPC で測定したところ 8 万であった。得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0046】

実施例 9 ～ 14 および比較例 4 ～ 6

表 2 に示した組成にしたがって、実施例 8 と同様の方法により、試料 (12) ～ (20) を得た。得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0047】

表 2 の結果により、試料 (11) および (14) ～ (19) のようにモノマー混合物の組成が本発明の範囲内である場合には、良好なロール剥離性を有する組成物が得られることがわかる。一方、組成が本発明の範囲外である試料 (12)、(13) および (20) を用いた場合には、ロール剥離性が低下することがわかる。

【0048】

【表 2】

表 2

実施例 番号	試料	重合前混合物の組成(重量%)										連鎖移動剤 (部)	有機過酸化物 (部)	ローレル 剥離性	平均 分子量
		1 段目重合体			2 段目重合体			3 段目重合体							
		MMA	AN	St	BA	EA	2EHA	St	GMA	MMA	AN				
実施例8	(11)	24		15	15			35	1.0	10		1.0	1.0	10	8万
比較例4	(12)	24		16	15			35	0	10		1.0	1.0	4	8万
" 5	(13)	21		14	13			31	12	9		1.0	1.0	4	9万
実施例9	(14)	6		4	83			6	1.0	3		1.0	1.0	9	8万
" 10	(15)	23		15	11			39	1.0	12		1.0	1.0	9	8万
" 11	(16)	24		15		15		35	1.0	10		1.0	1.0	9	8万
" 12	(17)	24		15			15	35	1.0	10		1.0	1.0	9	8万
" 13	(18)		24	15	15			35	1.0		10	1.0	1.0	9	9万
" 14	(19)	39			50				1.0	10		1.0	1.0	8	8万
比較例6	(20)	24		15	9			41	1.0	10		1.0	1.0	3	8万

【0049】

実施例 15 ~ 22

実施例 8 で使用した GMA 以外の全モノマーを 1 0 0 重量部とし、それに対して表 3 に示す各モノマーをそれぞれの配合量（部）で使用し、実施例 8 と同様の方法により試料（2 1）～（2 8）を得た。得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 0 】

表 3 の結果により、試料（1 1）および（2 1）～（2 8）のようにエステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレート種およびその量が本発明の範囲内である場合には、良好なロール剥離性を有する組成物が得られることがわかる。

【 0 0 5 1 】

なお、表中、GMA はグリシジルメタクリレート、2 HEMA は 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、E T OMA はエトキシエチルメタクリレート、G A はグリシジルアクリレート、2 H E A は 2 - ヒドロキシエチルアクリレート、E T O A はエトキシエチルアクリレートを示す。

【 0 0 5 2 】

【表 3】

表 3

実施例 番号	試 料	モノマー		ロール 剥離性	重量平均 分子量
		種 類	量 (部)		
実施例 8	(1 1)	GMA	1. 0	1 0	8 万
" 1 5	(2 1)	2 HEMA	1. 0	1 0	9 万
" 1 6	(2 2)	ETOMA	1. 0	1 0	8 万
" 1 7	(2 3)	GA	1. 0	1 0	8 万
" 1 8	(2 4)	2 HEA	1. 0	1 0	8 万
" 1 9	(2 5)	ETOA	1. 0	1 0	9 万
" 2 0	(2 6)	{ GMA 2 HEA	0. 5 0. 5	1 0	8 万
" 2 1	(2 7)	GMA	0. 3	8	8 万
" 2 2	(2 8)	GMA	3. 0	9	8 万
比較例 4	(1 2)	GMA	0	4	8 万
" 5	(1 3)	GMA	1 2	4	9 万

【0 0 5 3】

実施例 2 3 ~ 2 6 および比較例 7 ~ 1 1

2 E H T G 1. 0 部を表 4 に示す化合物に置き換えた以外は、実施例 8 と同様の方法により試料 (2 9) ~ (3 7) を得た。得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0 0 5 4】

表 4 の結果により、試料 (1 1)、(2 9)、(3 0) および (3 2)、(3 3) のように連鎖移動剤種およびその量が本発明の範囲内である場合には、良好なロール剥離性を有する組成物が得られることがわかる。一方、連鎖移動剤種およびその量が本発明の範囲外である試料 (3 1) および (3 4) ~ (3 7) を用いた場合には、ロール剥離性が低下することがわかる。

【0055】

【表 4】

表 4

実施例 番号	試料	連鎖移動剤 種類		ロール 剥離性	重量平均 分子量
		種	量 (部)		
実施例 8	(11)	2 EHTG	1. 0	1 0	8 万
" 23	(29)	2 EHTG	0. 5	9	13 万
" 24	(30)	2 EHTG	3. 0	9	6 万
比較例 7	(31)	2 EHTG	0	4	21 万
実施例 25	(32)	2-エチルヘキシル- β -メルカプトプロピオネート	1. 0	1 0	8 万
" 26	(33)	{ 2 EHTG 2-エチルヘキシル- β -メルカプトプロピオネート	0. 5 0. 5	1 0	8 万
比較例 8	(34)	ターシャリードデシルメルカブタン	1. 0	5	8 万
" 9	(35)	ノルマルドデシルメルカブタン	1. 0	5	8 万
" 10	(36)	ノルマルオクチルメルカブタン	1. 0	5	8 万
" 11	(37)	チオグリコール酸	1. 0	4	8 万

【0056】

実施例 27～29 および比較例 12～15

TBHP 1. 0 部を表 5 に示す化合物に置き換えた以外は、実施例 8 と同様の

方法により試料（３８）～（４４）を得た。得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。結果を表５に示す。

【００５７】

表５の結果により、試料（１１）、（３８）～（４０）のようにターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物種およびその量が本発明の範囲内である場合には、良好なロール剥離性を有する組成物が得られることがわかる。

【００５８】

一方、ターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物種およびその量が本発明の範囲外である試料（４１）～（４４）を用いた場合には、ロール剥離性が低下することがわかる。

【００５９】

【表 5】

表 5

実施例 番号	試料	有機過酸化物		ロール 剥離性	重量平均 分子量
		種 類	量 (部)		
実施例 8	(11)	TBHP	1.0	10	8万
" 27	(38)	TBHP	0.3	9	18万
" 28	(39)	ジターシャリーブチルパーオキサイド	1.0	10	8万
" 29	(40)	{ TBHP	0.5	10	8万
		{ ジターシャリーブチルパーオキサイド	0.5		
比較例 12	(41)	パラメンタンハイドロパーオキサイド	1.0	6	8万
" 13	(42)	クメンハイドロパーオキサイド	1.0	5	8万
" 14	(43)	ベンゾイルパーオキサイド	1.0	5	8万
" 15	(44)	{ TBHP	0.05	6	8万
		{ クメンハイドロパーオキサイド	1.0		

【0060】

実施例 30～32 および比較例 16、17

実施例 8 で得られた試料 (11) を、表 6 に示した組成割合で塩化ビニル系樹脂とブレンドし、前記透明性およびロール剥離性評価を行った。結果を表 6 に示す。

【0061】

表 6 の結果により、添加量が本発明の範囲内である場合には、良好な透明性、ロール剥離性を有する組成物が得られることがわかる。

【0 0 6 2】

【表 6】

表 6

実施例 番号	ポリ塩化 ビニル (部)	重合体(11) (部)	安定剤 (部)	滑剤 (部)	DOP (部)	透明性		ロール 剥離性
						透過率 (%)	曇価 (%)	
実施例 30	100	1.0	2.0	1.0	3.0	84.2	20.8	10
" 31	100	0.3	2.0	1.0	3.0	84.8	20.8	7
" 32	100	1.5	2.0	1.0	3.0	80.8	21.2	8
比較例 16	100	0	2.0	1.0	3.0	86.0	20.6	1
" 17	100	2.5	2.0	1.0	3.0	73.7	28.1	3

【0 0 6 3】

実施例 33 ~ 40 および比較例 18 ~ 25

実施例 8 で得られた試料 (1 1) を、表 7 に示した組成割合で熱可塑性樹脂およびポリ塩化ビニルとはかの熱可塑性樹脂の混合物とブレンドし、前記ロール剥離性評価を行った。結果を表 7 に示す。

【 0 0 6 4 】

表 7 の結果により、添加量が本発明の範囲内である場合には、良好なロール剥離性を有する熱可塑性樹脂組成物が得られることがわかる。なお、実施例 3 0、3 3、4 0 および比較例 1 6、1 8、2 5 にはオクチルスズメルカプト系安定剤 (T V S # 8 8 3 1、日東化成 (株) 製) 2 . 0 部および滑剤 (カルコール 8 6 6 8、花王 (株) 製) 1 . 0 部、D O P 3 . 0 部が添加されている。

【 0 0 6 5 】

なお、表中、P V C はポリ塩化ビニル、C P V C は後塩素化塩化ビニル、P P はポリプロピレン、P E T はポリエチレンテレフタレート、P C はポリカーボネート、P S はポリスチレン、P M M A はポリメチルメタクリレート、A B S は A B S 樹脂を示す。

【 0 0 6 6 】

【表 7】

表 7

実施例 番号	塩化ビニル系樹脂(部)		熱可塑性樹脂 (部)						重合体 (1 1) (部)	ロール 剥離性
	PVC	CPVC	PP	PET	PC	PS	PMMA	ABS		
実施例 30	100								1. 0	10
" 33		100							1. 0	9
" 34			100						1. 0	9
" 35				100					1. 0	9
" 36					100				1. 0	9
" 37						100			1. 0	9
" 38							100		1. 0	9
" 39								100	1. 0	10
" 40	70							30	1. 0	10
比較例 16	100								0	1
" 18		100							0	1
" 19			100						0	1
" 20				100					0	1
" 21					100				0	1
" 22						100			0	1
" 23							100		0	1
" 24								100	0	1
" 25	70							30	0	1

【0 0 6 7】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性樹脂用加工性改良剤を添加した熱可塑性樹脂組成物は、従来のものと比較して高温金属表面からの剥離性が優れており、長時間の加工を可能

特平 1 1 - 1 3 4 9 2 4

とする。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属面からの剥離性など、滑性の長期持続性を改良できる熱可塑性樹脂用加工性改良剤およびそれを含む熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 アルキル基の炭素数が4～20個であるアルキルエステル基を有するメルカプタンを連鎖移動剤として用い、アルキル（メタ）アクリレート、またはアルキル（メタ）アクリレートとこれと共重合可能なほかのビニルモノマーを重合することにより得られる重量平均分子量1万～30万の熱可塑性樹脂用加工性改良剤を得る。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)